

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号  
特開2003-105086  
(P2003-105086A)

(43)公開日 平成15年4月9日(2003.4.9)

(51)Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テームコード <sup>8</sup> (参考)
C 0 8 G 73/22		C 0 8 G 73/22	4 F 0 7 1
C 0 8 J 5/18	C F G	C 0 8 J 5/18	C F G 4 J 0 4 3
H 0 1 L 21/312		H 0 1 L 21/312	A 5 F 0 6 8
// C 0 8 L 79:04		C 0 8 L 79:04	

審査請求 未請求 請求項の数4 O L (全 14 頁)

(21)出願番号 特願2001-302665(P2001-302665)

(22)出願日 平成13年9月28日(2001.9.28)

(71)出願人 000002141

住友ベークライト株式会社  
東京都品川区東品川2丁目5番8号

(72)発明者 石田 雄一

東京都品川区東品川2丁目5番8号 住友  
ベークライト株式会社内

(72)発明者 榎 尚史

東京都品川区東品川2丁目5番8号 住友  
ベークライト株式会社内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 耐熱性樹脂前駆体、耐熱性樹脂及び絶縁膜材料並びに半導体装置

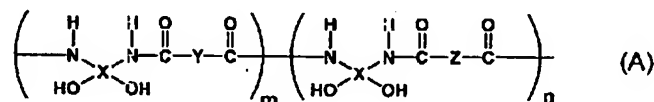
(57)【要約】

【課題】樹脂前駆体の有機溶剤への溶解性を保持することで、加工性を維持すると共に、使用形態である閉環後の耐熱性を向上させ、また、電気特性、物理特性及び機械特性にも優れ、半導体の層間絶縁膜等の用途に適した樹脂を提供する。

【解決手段】 一般式(A)で表わされる繰り返し単位

を有するポリベンゾオキサゾール樹脂前駆体、及び該前駆体から、脱水縮合及び架橋反応を経てオキサゾール化して得られる、ポリベンゾオキサゾール樹脂を含む絶縁膜用材料、更には該絶縁膜用材料からなる絶縁膜を有する半導体装置。

【化1】



式中、m及びnは、その合計が2〜1000までを示し、かつ、次式を満たす整数である。

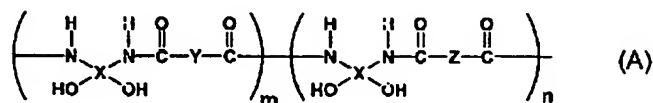
$$0.05 \leq (m / (m + n)) \leq 1$$

【特許請求の範囲】

【請求項1】 一般式（A）で表わされる構造を有す

る、ポリベンゾオキサゾール樹脂前駆体。

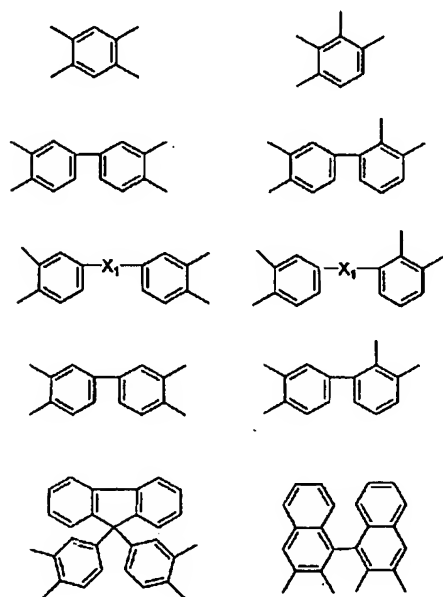
【化1】



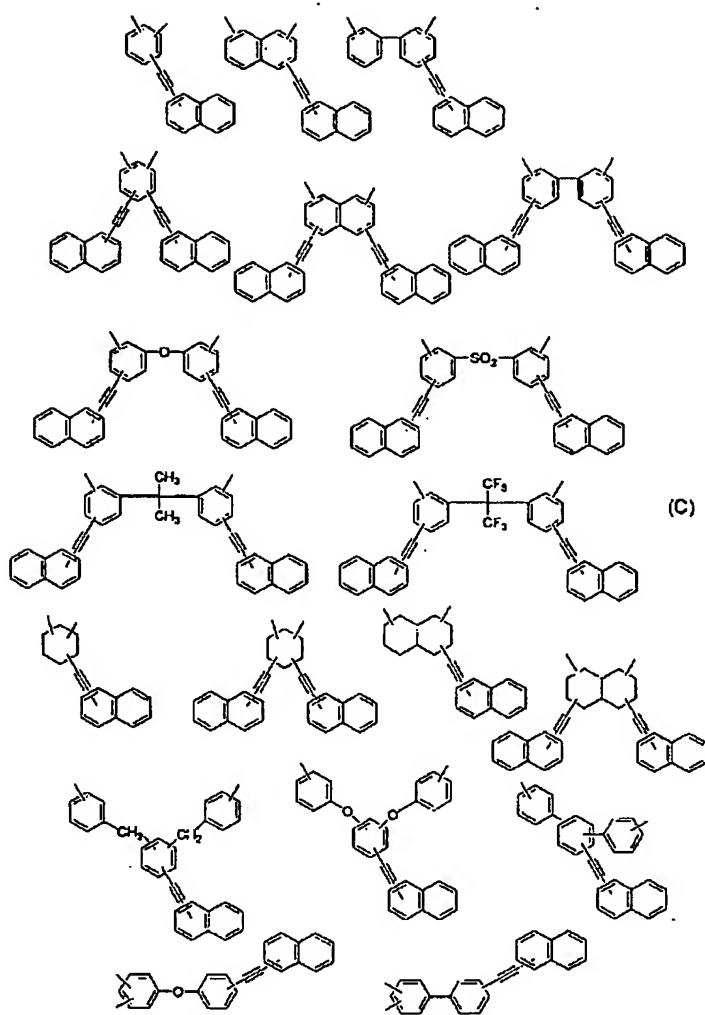
（但し、式中の $m$ 及び $n$ は、 $m > 0$ 、 $n \geq 0$ 、 $2 \leq m + n \leq 1000$ 、及び $0.05 \leq m / (m + n) \leq 1$ を満たす整数である。また、 $X$ は、式（B）で表される基の中から選ばれ四価の基を示し、 $Y$ は、式（C）で表される基の中から選ばれる少なくとも1つの二価の基を示す。 $Z$ は、式（D）で表される基の中から選ばれる二価の基を示す。一般式（A）において繰り返し単位の配列は、ブロック的であってもランダム的であっても構わない。）

【化3】

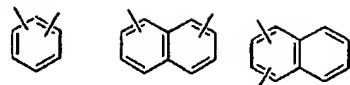
【化2】



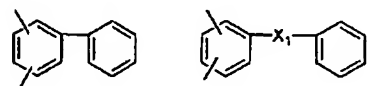
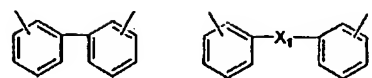
(3)



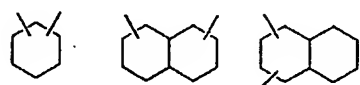
【化4】

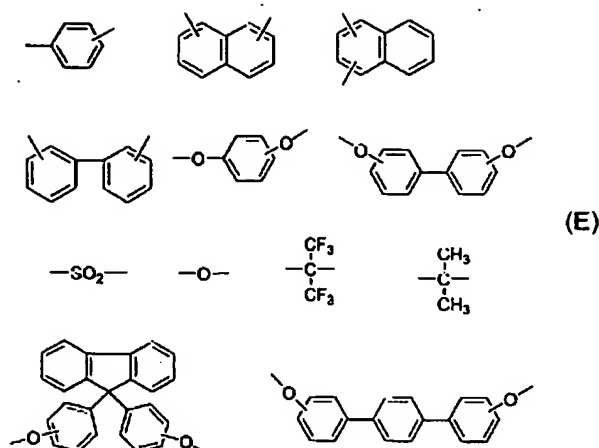


【化5】



(D)





(但し、式(B)及び式(D)中、 $X_1$ は式(E)で表される基の中から選ばれる二価の基を示す。また、式(B)、式(C)、式(D)、及び式(E)で表される基における、ベンゼン環上の水素原子は、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、ヘプチル基、フッ素原子、及びトリフルオロメチル基の中から選ばれる、少なくとも1個の基で置換されていても良い。)

【請求項2】 請求項1記載のポリベンゾオキサゾール樹脂前駆体から、縮合反応及び架橋反応を経て得られたことを特徴とするポリベンゾオキサゾール樹脂。

【請求項3】 請求項2記載のポリベンゾオキサゾール樹脂を含むことを特徴とする絶縁膜用材料。

【請求項4】 請求項3記載の絶縁膜用材料からなる多層配線用層間絶縁膜及び/又は表面保護膜を有することを特徴とする半導体装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、耐熱性樹脂前駆体、耐熱性樹脂及び絶縁膜材料並びに半導体装置に関する。更に詳しくは、電気特性、機械特性、物理特性に優れ、中でも特に熱特性に優れ、半導体用の層間絶縁膜、保護膜、多層回路の層間絶縁膜、フレキシブル銅張板のカバーコート、ソルダーレジスト膜、液晶配向膜等に好適に用いられる、ポリベンゾオキサゾール樹脂を与える前駆体、それから得られる前記特性を有するポリベンゾオキサゾール樹脂、及びこのポリベンゾオキサゾール樹脂を含む絶縁膜用材料、並びに前記絶縁膜用材料からなる絶縁膜を有する半導体装置に関するものである。

【0002】

【従来の技術】半導体用の層間絶縁膜としては、現在、CVD法(化学蒸着法)等で作製した酸化膜( $SiO_x$ 膜)が主に使用されている。しかしながら、酸化膜等の無機絶縁膜は誘電率が高く、半導体の高速化、高性能化のため、低誘電率絶縁膜の候補として、有機材料の適用が検討されている。半導体用途の有機材料としては、電

気特性、機械的特性、物理特性などに優れた耐熱性樹脂が提案されている。

【0003】このような耐熱性樹脂として、ポリベンゾオキサゾール樹脂の適用が試みられている。ポリベンゾオキサゾール樹脂は、一般的には、ビスアミノフェノール化合物とジカルボン酸化合物から、ポリベンゾオキサゾール樹脂前駆体を作製し、この前駆体をフィルム等に加工した後に、ポリベンゾオキサゾール樹脂に変換する。具体的な例としては、4,4'-ジアミノ-3,3'-ジヒドロキシビフェニルとテレフタル酸から合成したポリベンゾオキサゾール樹脂や、4,4'-ジアミノ-3,3'-ジヒドロキシビフェニルと4,4'-ビフェニルジカルボン酸から合成したポリベンゾオキサゾール樹脂等がある。

【0004】このように、その樹脂骨格を剛直化することにより、耐熱性の向上を図ることは容易に可能であるが、その一方で、樹脂前駆体の有機溶剤に対する溶解性が低下するため、コーティング等による膜形成などの加工が極めて困難になる。これに対して、例えば、2,2'-ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)ヘキサフルオロプロパンとイソフタル酸からのポリベンゾオキサゾール樹脂の場合は、その前駆体は有機溶媒に対して溶解性があり、種々の形状に容易に加工することが可能であるが、ポリベンゾオキサゾールへの変換後の耐熱性は、前者に比べるとやや低下する傾向にある。

【0005】半導体の層間絶縁膜等に代表されるように、これらの耐熱性樹脂が、無機化合物の代替材料として検討されることから、これまでの耐熱性樹脂のさらなる耐熱性向上の要求は著しく、有機溶媒に対する溶解性を保持することで加工性を維持しながら、耐熱性の向上を図ることが必要になってきている。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、電気特性、物理特性及び機械特性を維持し、かつ有機溶剤への溶解性を保持させることで加工性を維持すると共に、使用形態である閉環後の耐熱性が向上した、半導体の層間絶縁

膜等の用途に適した耐熱性樹脂を与える前駆体、それから得られる前記特性を有するポリベンゾオキサゾール樹脂、及びこのポリベンゾオキサゾール樹脂を含む絶縁膜用材料、並びに前記絶縁膜用材料からなる絶縁膜を有する半導体装置を提供することを目的とする。

【0007】

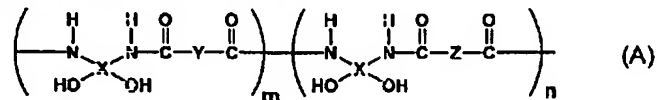
【課題を解決するための手段】本発明者らは、前記のような従来の問題点に鑑み、鋭意検討を重ねた結果、主鎖構造中に、三次元架橋可能な官能基であり、かつ嵩高い置換基であるナフチルエチニル基を導入してなる、ポリベンゾオキサゾール樹脂前駆体が、溶解性を保持し、そ

の後、加熱することにより通常の縮合反応（脱水閉環反応）に加えて、架橋反応が起こり三次元化し、耐熱性の高い樹脂に変換することで、本発明の目標を満たし得ることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0008】即ち本発明は、一般式（A）で表わされる構造を有するポリベンゾオキサゾール樹脂前駆体であり、また、この樹脂前駆体から、縮合反応および架橋反応を経て得られたポリベンゾオキサゾール樹脂である。

【0009】

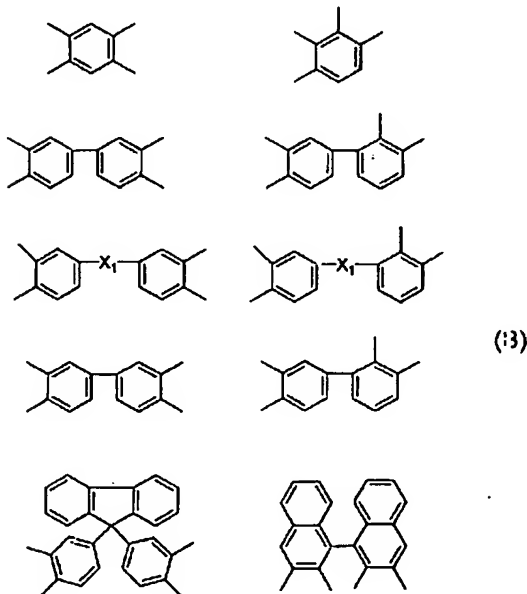
【化6】

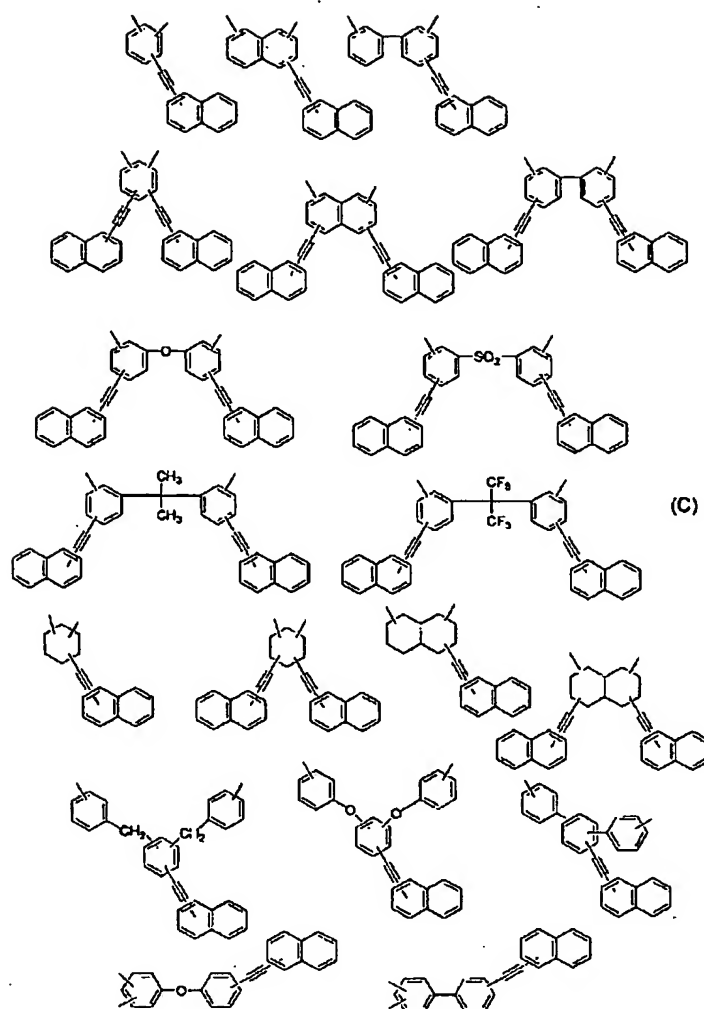


（但し、式中の $m$ 及び $n$ は、 $m > 0$ 、 $n \geq 0$ 、 $2 \leq m + n \leq 1000$ 、及び $0.05 \leq m / (m + n) \leq 1$ を満たす整数である。また、 $X$ は、式（B）で表される基の中から選ばれる四価の基を示し、 $Y$ は、式（C）で表される基の中から選ばれる少なくとも1つの二価の基を示す。 $Z$ は、式（D）で表される基の中から選ばれる二価の基を示す。一般式（A）において繰り返し単位の配列は、ブロック的であってもランダム的であっても構わない。）

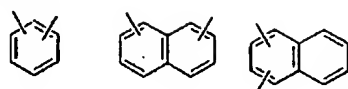
【化8】

【化7】

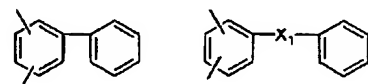
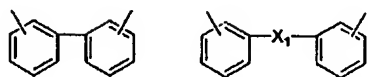




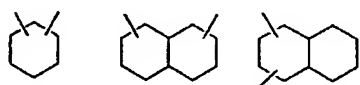
【化9】

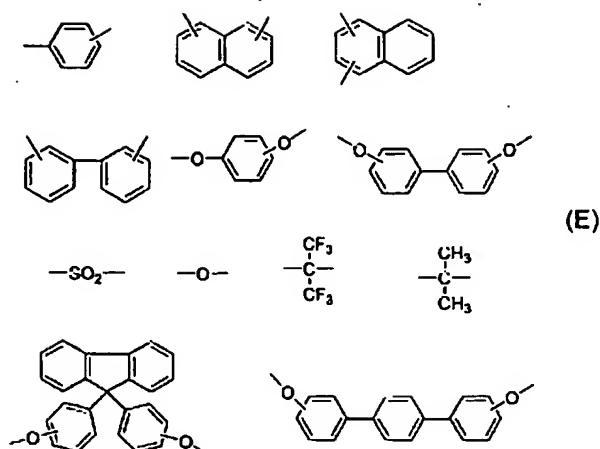


【化10】



(D)





(但し、式(B)及び式(D)中、 $X_1$ は式(E)で表される基の中から選ばれる二価の基を示す。また、式(B)、式(C)、式(D)、及び式(E)で表される基における、ベンゼン環上の水素原子は、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、tert-ブチル基、フッ素原子、及びトリフルオロメチル基の中から選ばれる、少なくとも1個の基で置換されていても良い。)

【0010】また、本発明は、前記ポリベンゾオキサゾール樹脂を含むことを特徴とする絶縁膜用材料である。更には、前記絶縁膜用材料からなる多層配線用層間絶縁膜及び/又は表面保護膜を有することを特徴とする半導体装置である。

【0011】

【発明の実施の形態】本発明のポリベンゾオキサゾール樹脂前駆体は、前記式(B)で表される四価の基の中のいずれかを有するビスアミノフェノール化合物の少なくとも1種と、式(C)で表される二価の基の中のいずれかを有するジカルボン酸の少なくとも1種とを用いて、あるいはジカルボン酸として、前記ジカルボン酸と式(D)で表される二価の基の中のいずれかを有するジカルボン酸とを併用し、従来の酸クロリド法、活性化エステル法、ポリリン酸やジシクロヘキシルカルボジイミド等の脱水縮合剤の存在下での縮合反応等の方法により得ることが出来る。また、式(C)で表される二価の基を有するジカルボン酸以外のジカルボン酸として、溶解性や耐熱性といった特性を失わない程度に、ナフチルエチニル基以外の架橋性基、例えばエチニル基、フェニルエチニル基、ビフェニレン基といった置換基を有するジカルボン酸を加えることもできる。

【0012】また、前記ナフチルエチニル基を有するポリベンゾオキサゾール樹脂前駆体に、従来から用いられてきた、架橋反応しないタイプの別のポリベンゾオキサゾール樹脂前駆体を組み合わせて、相互侵入網目構造とすることによっても、同様に高耐熱性の樹脂を得ることが可能である。この場合、ナフチルエチニル基を有さな

いポリベンゾオキサゾール樹脂前駆体は、前記式(B)で表される四価の基の中のいずれかを有するビスアミノフェノール化合物の少なくとも1種と、式(D)で表される二価の基の中のいずれかを有するジカルボン酸の少なくとも1種とを用いて、同様の方法により得ることが出来る。さらに、このナフチルエチニル基を有するポリベンゾオキサゾール樹脂前駆体に、別の架橋性基を有する構造のポリベンゾオキサゾール樹脂前駆体を組み合わせることによっても、三次元的架橋により、同様に高耐熱性の樹脂を得ることが可能である。

【0013】本発明で用いる、式(B)で表される四価の基を有するビスアミノフェノール化合物としては、2,4-ジアミノレゾルシノール、4,6-ジアミノレゾルシノール、2,2-ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン、2,2-ビス(4-アミノ-3-ヒドロキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン、2,2-ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)プロパン、2,2-ビス(4-アミノ-3-ヒドロキシフェニル)プロパン、3,3'-ジアミノ-4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン、4,4'-ジアミノ-3,3'-ジヒドロキシジフェニルスルホン、3,3'-ジアミノ-4,4'-ジヒドロキシビフェニル、4,4'-ジアミノ-3,3'-ジヒドロキシビフェニル、9,9-ビス(4-(4-アミノ-3-ヒドロキシ)フェノキシ)フェニル)フルオレン、9,9-ビス(4-(3-アミノ-4-ヒドロキシ)フェノキシ)フェニル)フルオレン、9,9-ビス(4-アミノ-3-ヒドロキシ)フェニル)フルオレン、9,9-ビス((3-アミノ-4-ヒドロキシ)フェニル)フルオレン、3,3'-ジアミノ-4,4'-ジヒドロキシジフェニルエーテル、4,4'-ジアミノ-3,3'-ジヒドロキシジフェニルエーテル、2,2-ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシ-2-トリフルオロメチルフェニル)プロパン、2,2-ビス(4-アミノ-3-ヒドロキシ-2-トリフルオロメチルフェニル)プロパン、2,2-ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシ-5-トリ

フルオロメチルフェニル) プロパン、2,2-ビス(4-アミノ-3-ヒドロキシ-5-トリフルオロメチルフェニル) プロパン、2,2-ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシ-6-トリフルオロメチルフェニル) プロパン、2,2-ビス(4-アミノ-3-ヒドロキシ-6-トリフルオロメチルフェニル) プロパン、2,2-ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシ-2-トリフルオロメチルフェニル) ヘキサフルオロプロパン、2,2-ビス(4-アミノ-3-ヒドロキシ-2-トリフルオロメチルフェニル) ヘキサフルオロプロパン、2,2-ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシ-5-トリフルオロメチルフェニル) ヘキサフルオロプロパン、2,2-ビス(4-アミノ-3-ヒドロキシ-5-トリフルオロメチルフェニル) ヘキサフルオロプロパン、2,2-ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシ-6-トリフルオロメチルフェニル) ヘキサフルオロプロパン、2,2-ビス(4-アミノ-3-ヒドロキシ-6-トリフルオロメチルフェニル) ヘキサフルオロプロパン、3,3'-ジアミノ-4,4'-ジヒドロキシ-2,2'-ビス(トリフルオロメチル) ビフェニル、4,4'-ジアミノ-3,3'-ジヒドロキシ-2,2'-ビス(トリフルオロメチル) ビフェニル、3,3'-ジアミノ-4,4'-ジヒドロキシ-5,5'-ビス(トリフルオロメチル) ビフェニル、4,4'-ジアミノ-3,3'-ジヒドロキシ-5,5'-ビス(トリフルオロメチル) ビフェニル、3,3'-ジアミノ-4,4'-ジヒドロキシ-6,6'-ビス(トリフルオロメチル) ビフェニル等が挙げられる。これらは単独で用いてもよく、また2種類以上組み合わせ使用してもよい。

【0014】本発明で用いる、式(C)で表される二価の基を有するナフチルエチニル骨格を持つジカルボン酸の例としては、3-(1-ナフチルエチニル) フタル酸、3-(2-ナフチルエチニル) フタル酸、4-(1-ナフチルエチニル) フタル酸、4-(2-ナフチルエチニル) フタル酸、2-(1-ナフチルエチニル) イソフタル酸、2-(2-ナフチルエチニル) イソフタル酸、4-(1-ナフチルエチニル) イソフタル酸、4-(2-ナフチルエチニル) イソフタル酸、5-(1-ナフチルエチニル) イソフタル酸、5-(2-ナフチルエチニル) イソフタル酸、2-(1-ナフチルエチニル) テレフタル酸、2-(2-ナフチルエチニル) テレフタル酸、2-(1-ナフチルエチニル)-1,5-ナフタレンジカルボン酸、2-(2-ナフチルエチニル)-1,5-ナフタレンジカルボン酸、3-(1-ナフチルエチニル)-1,5-ナフタレンジカルボン酸、3-(2-ナフチルエチニル)-1,5-ナフタレンジカルボン酸、4-(1-ナフチルエチニル)-1,5-ナフタレンジカルボン酸、4-(2-ナフチルエチニル)-

1,5-ナフタレンジカルボン酸、1-(1-ナフチルエチニル)-2,6-ナフタレンジカルボン酸、1-(2-ナフチルエチニル)-2,6-ナフタレンジカルボン酸、3-(1-ナフチルエチニル)-2,6-ナフタレンジカルボン酸、3-(2-ナフチルエチニル)-2,6-ナフタレンジカルボン酸、4-(1-ナフチルエチニル)-2,6-ナフタレンジカルボン酸、4-(2-ナフチルエチニル)-2,6-ナフタレンジカルボン酸、2-(1-ナフチルエチニル)-1,6-ナフタレンジカルボン酸、2-(2-ナフチルエチニル)-1,6-ナフタレンジカルボン酸、3-(1-ナフチルエチニル)-1,6-ナフタレンジカルボン酸、3-(2-ナフチルエチニル)-1,6-ナフタレンジカルボン酸、4-(1-ナフチルエチニル)-1,6-ナフタレンジカルボン酸、4-(2-ナフチルエチニル)-1,6-ナフタレンジカルボン酸、5-(1-ナフチルエチニル)-1,6-ナフタレンジカルボン酸、5-(2-ナフチルエチニル)-1,6-ナフタレンジカルボン酸、7-(1-ナフチルエチニル)-1,6-ナフタレンジカルボン酸、7-(2-ナフチルエチニル)-1,6-ナフタレンジカルボン酸、8-(1-ナフチルエチニル)-1,6-ナフタレンジカルボン酸、8-(2-ナフチルエチニル)-1,6-ナフタレンジカルボン酸、3,3'-(1,1'-ジナフチルエチニル)-2,2'-ビフェニルジカルボン酸、3,3'-(2,2'-ジナフチルエチニル)-2,2'-ビフェニルジカルボン酸、4,4'-(1,1'-ジナフチルエチニル)-2,2'-ビフェニルジカルボン酸、4,4'-(2,2'-ジナフチルエチニル)-2,2'-ビフェニルジカルボン酸、5,5'-(1,1'-ジナフチルエチニル)-2,2'-ビフェニルジカルボン酸、5,5'-(2,2'-ジナフチルエチニル)-2,2'-ビフェニルジカルボン酸、6,6'-(1,1'-ジナフチルエチニル)-2,2'-ビフェニルジカルボン酸、6,6'-(2,2'-ジナフチルエチニル)-2,2'-ビフェニルジカルボン酸、2,2'-(1,1'-ジナフチルエチニル)-3,3'-ビフェニルジカルボン酸、2,2'-(2,2'-ジナフチルエチニル)-3,3'-ビフェニルジカルボン酸、4,4'-(1,1'-ジナフチルエチニル)-3,3'-ビフェニルジカルボン酸、4,4'-(2,2'-ジナフチルエチニル)-3,3'-ビフェニルジカルボン酸、5,5'-(1,1'-ジナフチルエチニル)-3,3'-ビフェニルジカルボン酸、5,5'-(2,2'-ジナフチルエチニル)-3,3'-ビフェニルジカルボン酸、6,6'-(1,1'-ジナフチルエチニル)-3,3'-ビフェニルジカルボン酸、6,6'-(2,2'-ジナフチルエチニル)-3,3'-ビフェニルジカルボン酸、2,2'-(1,1'-ジナフチルエチニル)-4,4'-ビフェニルジカルボン酸、2,



2' - (2, 2' - ジナフチルエチニル) - 4, 4' - ビフェニルジカルボン酸、3, 3' - (1, 1' - ジナフチルエチニル) - 4, 4' - ビフェニルジカルボン酸、3, 3' - (2, 2' - ジナフチルエチニル) - 4, 4' - ビフェニルジカルボン酸、2, 2-ビス(2-カルボキシ-3-(1-ナフチルエチニル)フェニル)プロパン、2, 2-ビス(2-カルボキシ-3-(2-ナフチルエチニル)フェニル)プロパン、2, 2-ビス(2-カルボキシ-4-(1-ナフチルエチニル)フェニル)プロパン、2, 2-ビス(2-カルボキシ-4-(2-ナフチルエチニル)フェニル)プロパン、2, 2-ビス(2-カルボキシ-5-(1-ナフチルエチニル)フェニル)プロパン、2, 2-ビス(2-カルボキシ-5-(2-ナフチルエチニル)フェニル)プロパン、2, 2-ビス(2-カルボキシ-6-(1-ナフチルエチニル)フェニル)プロパン、2, 2-ビス(2-カルボキシ-6-(2-ナフチルエチニル)フェニル)プロパン、2, 2-ビス(3-カルボキシ-2-(1-ナフチルエチニル)フェニル)プロパン、2, 2-ビス(3-カルボキシ-2-(2-ナフチルエチニル)フェニル)プロパン、2, 2-ビス(3-カルボキシ-4-(1-ナフチルエチニル)フェニル)プロパン、2, 2-ビス(3-カルボキシ-4-(2-ナフチルエチニル)フェニル)プロパン、2, 2-ビス(3-カルボキシ-5-(1-ナフチルエチニル)フェニル)プロパン、2, 2-ビス(3-カルボキシ-5-(2-ナフチルエチニル)フェニル)プロパン、2, 2-ビス(3-カルボキシ-6-(1-ナフチルエチニル)フェニル)プロパン、2, 2-ビス(3-カルボキシ-6-(2-ナフチルエチニル)フェニル)プロパン、2, 2-ビス(4-カルボキシ-2-(1-ナフチルエチニル)フェニル)プロパン、2, 2-ビス(4-カルボキシ-2-(2-ナフチルエチニル)フェニル)プロパン、2, 2-ビス(4-カルボキシ-3-(1-ナフチルエチニル)フェニル)プロパン、2, 2-ビス(4-カルボキシ-3-(2-ナフチルエチニル)フェニル)プロパン、2, 2-ビス(4-カルボキシ-4-(1-ナフチルエチニル)フェニル)ヘキサフルオロプロパン、2, 2-ビス(4-カルボキシ-4-(2-ナフチルエチニル)フェニル)ヘキサフルオロプロパン、2, 2-ビス(3-カルボキシ-5-(1-ナフチルエチニル)フェニル)ヘキサフルオロプロパン、2, 2-ビス(3-カルボキシ-5-(2-ナフチルエチニル)フェニル)ヘキサフルオロプロパン、2, 2-ビス(4-カルボキシ-2-(1-ナフチルエチニル)フェニル)ヘキサフルオロプロパン、2, 2-ビス(4-カルボキシ-2-(2-ナフチルエチニル)フェニル)ヘキサフルオロプロパン、2, 2-ビス(4-カルボキシ-2-(1-ナフチルエチニル)フェニル)ヘキサフルオロプロパン、2, 2-ビス(4-カルボキシ-2-(2-ナ

フチルエチニル)フェニル)ヘキサフルオロプロパン、4-(1-ナフチルエチニル)-1, 3-ジカルボキシクロプロパン、4-(2-ナフチルエチニル)-1, 3-ジカルボキシクロプロパン、5-(1-ナフチルエチニル)-2, 2-ジカルボキシクロプロパン、5-(2-ナフチルエチニル)-2, 2-ジカルボキシクロプロパン、1, 3-ビス(4-カルボキシ-フェノキシ)-5-ナフチルエチニル-ベンゼンの構造異性体、1, 3-ビス(4-カルボキシ-フェニル)-5-ナフチルエチニル-ベンゼンの構造異性体、5-(3-(1-ナフチルエチニル)-フェノキシ)イソフタル酸、5-(3-(2-ナフチルエチニル)-フェノキシ)イソフタル酸、5-(4-(1-ナフチルエチニル)-フェノキシ)イソフタル酸、5-(4-(2-ナフチルエチニル)-フェノキシ)イソフタル酸、5-(2-(1-ナフチルエチニル)-フェノキシ)イソフタル酸、5-(2-(2-ナフチルエチニル)-フェノキシ)イソフタル酸、2-(4-(1-ナフチルエチニル)-フェノキシ)テレフタル酸、2-(4-(2-ナフチルエチニル)-フェノキシ)テレフタル酸、2-(2-(1-ナフチルエチニル)-フェノキシ)テレフタル酸、2-(2-(2-ナフチルエチニル)-フェノキシ)テレフタル酸、2-(3-(1-ナフチルエチニル)-フェノキシ)テレフタル酸、2-(3-(2-ナフチルエチニル)-フェノキシ)テレフタル酸、5-(4-(1-ナフチルエチニル)-フェニル)イソフタル酸、5-(4-(2-ナフチルエチニル)-フェニル)イソフタル酸、5-(2-(1-ナフチルエチニル)-フェニル)イソフタル酸、5-(2-(2-ナフチルエチニル)-フェニル)イソフタル酸、5-(3-(1-ナフチルエチニル)-フェニル)イソフタル酸、5-(3-(2-ナフチルエチニル)-フェニル)イソフタル酸、2-(4-(1-ナフチルエチニル)-フェニル)テレフタル酸、2-(4-(2-ナフチルエチニル)-フェニル)テレフタル酸、2-(2-(1-ナフチルエチニル)-フェニル)テレフタル酸、2-(2-(2-ナフチルエチニル)-フェニル)テレフタル酸、2-(3-(1-ナフチルエチニル)-フェニル)テレフタル酸、2-(3-(2-ナフチルエチニル)-フェニル)テレフタル酸等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。これらは単独で用いてもよく、また2種類以上組み合わせ使用してもよい。また、2種類以上のビスアミノフェノール化合物を組み合わせ使用することも可能である。

【0015】本発明で用いる、式(D)で表される二価の基を有するジカルボン酸の例としては、イソフタル酸、テレフタル酸、4, 4'-ビフェニルジカルボン酸、3, 4'-ビフェニルジカルボン酸、3, 3'-ビフェニルジカルボン酸、1, 4-ナフタレンジカルボン酸、2, 3-ナフタレンジカルボン酸、1, 5-ナフタレ

ンジカルボン酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸、4,4'-スルホニルビス安息香酸、3,4'-スルホニルビス安息香酸、3,3'-スルホニルビス安息香酸、4,4'-オキシビス安息香酸、3,4'-オキシビス安息香酸、3,3'-オキシビス安息香酸、2,2-ビス(4-カルボキシフェニル)プロパン、2,2-ビス(3-カルボキシフェニル)プロパン、2,2-ビス(4-カルボキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン、2,2-ビス(3-カルボキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン、2,2'-ジメチル-4,4'-ビフェニルジカルボン酸、3,3'-ジメチル-4,4'-ビフェニルジカルボン酸、2,2'-ジメチル-3,3'-ビフェニルジカルボン酸、2,2'-ビス(トリフルオロメチル)-4,4'-ビフェニルジカルボン酸、3,3'-ビス(トリフルオロメチル)-4,4'-ビフェニルジカルボン酸、2,2'-ビス(トリフルオロメチル)-3,3'-ビフェニルジカルボン酸、9,9-ビス(4-(4-カルボキシフェノキシ)フェニル)フルオレン、9,9-ビス(4-(3-カルボキシフェノキシ)フェニル)フルオレン、4,4'-ビス(4-カルボキシフェノキシ)ビフェニル、4,4'-ビス(3-カルボキシフェノキシ)ビフェニル、3,4'-ビス(4-カルボキシフェノキシ)ビフェニル、3,4'-ビス(3-カルボキシフェノキシ)ビフェニル、3,3'-ビス(4-カルボキシフェノキシ)ビフェニル、3,3'-ビス(3-カルボキシフェノキシ)ビフェニル、4,4'-ビス(4-カルボキシフェノキシ)-p-ターフェニル、4,4'-ビス(4-カルボキシフェノキシ)-m-ターフェニル、3,4'-ビス(4-カルボキシフェノキシ)-p-ターフェニル、3,3'-ビス(4-カルボキシフェノキシ)-p-ターフェニル、3,4'-ビス(4-カルボキシフェノキシ)-m-ターフェニル、3,3'-ビス(4-カルボキシフェノキシ)-m-ターフェニル、4,4'-ビス(3-カルボキシフェノキシ)-p-ターフェニル、4,4'-ビス(3-カルボキシフェノキシ)-m-ターフェニル、3,4'-ビス(3-カルボキシフェノキシ)-p-ターフェニル、3,3'-ビス(3-カルボキシフェノキシ)-p-ターフェニル、3,4'-ビス(3-カルボキシフェノキシ)-m-ターフェニル、3,3'-ビス(3-カルボキシフェノキシ)-m-ターフェニル、3-フルオロイソフタル酸、2-フルオロイソフタル酸、2-フルオロテレフタル酸、2,4,5,6-テトラフルオロイソフタル酸、2,3,5,6-テトラフルオロテレフタル酸、5-トリフルオロメチルイソフタル酸等が挙げられ、これらは単独で用いてもよく、また2種類以上組み合わせ使用してもよい。

【0016】なお、式(B)、式(C)、式(D)、及び式(E)で表される基における、ベンゼン環上の水素原子は、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピ

ル基、ブチル基、イソブチル基、tert-ブチル基、フッ素原子、及びトリフルオロメチル基の中から選ばれる、少なくとも1個の基で置換されていても良い。

【0017】本発明のポリベンゾオキサゾール前駆体の製造方法として、前記製造方法の中で、例えば、酸クロリド法では、使用する酸クロリドは、まず、N,N-ジメチルホルムアミド等の触媒存在下で、ジカルボン酸と過剰量の塩化チオニルとを、室温ないし90℃で反応させ、過剰の塩化チオニルを加熱及び減圧により留去した後、残査をヘキサン等の溶媒で再結晶することにより得ることができる。このようにして製造したジカルボン酸クロリドを、ビスアミノフェノール化合物と共に、通常N-メチル-2-ピロリドン、N,N-ジメチルアセトアミド等の極性溶媒に溶解し、ヒリジン等の酸受容剤存在下で、室温ないし-30℃で反応させることにより、ポリベンゾオキサゾール前駆体を得ることが出来る。

【0018】また、前記式(B)で表される四価の基の中のいずれかを有するビスアミノフェノール化合物の少なくとも1種と、式(C)で表される二価の基の中のいずれかを有するジカルボン酸の少なくとも1種とを、用いることにより得られたポリベンゾオキサゾール樹脂前駆体の繰り返し単位の配列は、ブロック的であってもランダム的であっても良い。また、一般式(A)において、ナフチルエチニル基を有する繰り返し単位と、それを有しない繰り返し単位の配列は、ブロック的で合ってもランダム的であっても良い。この場合、異種ビスアミノフェノール化合物又は異種ジカルボン酸を同時に反応溶液に加えると繰り返し単位はランダム的配列になり、異種ビスアミノフェノール化合物又は異種ジカルボン酸を時間差を置いて反応溶液に加える、又は通常の反応操作で得られるポリベンゾオキサゾール樹脂前駆体反応溶液を2種以上混合させることにより、繰り返し単位の配列はブロック的になる。

【0019】本発明のポリベンゾオキサゾール樹脂前駆体は、加熱することにより縮合反応及び架橋反応を生じさせ、ポリベンゾオキサゾール樹脂を得ることができる。式(A)で示した構造中のm及びnは、前記のようにその合計が2~1000までの整数であるが、好ましくは、5~100までとするのが良い。ここで、1001以上の場合には、例えば有機溶剤へ溶解した際にワニスの粘度が高く、取り扱いが非常に困難になり実用的ではない。また、m及びnは次式の範囲の整数であるが、 $0.05 \leq (m/(m+n)) \leq 1$  好ましくは、次式の範囲とするのが良い。

$$0.5 \leq (m/(m+n)) \leq 1$$

ここで、次式の条件を満たす場合には、

$$(m/(m+n)) < 0.05$$

架橋反応の割合が少ないため、耐熱性向上の効果が非常に小さくなる。

【0020】本発明においてポリベンゾオキサゾール樹脂

脂前駆体を溶解する、絶縁膜用材料として加工用に用いる有機溶媒としては、用いる溶質の構造によりそれぞれ異なるが、例えば、炭酸プロピレン、ジアセトンアルコール、N-メチル-2-ピロリドン、 $\gamma$ -ブチロラクトン、N,N-ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、シクロヘキサノン、シクロペンタノン、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールジブチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノプロピルエーテル、プロピレングリコール1-モノ-n-ブチルエーテル、プロピレングリコールジアセテート、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、乳酸メチル、乳酸エチル、乳酸ブチル、メチル-1,3-ブチレングリコールアセテート、1,3-ブチレングリコール-3-モノメチルエーテル、ビルビン酸メチル、ビルビン酸エチル、メチル-3-メトキシプロピオネート等を、1種、または2種以上混合して用いることができる。

【0021】本発明のポリベンゾオキサゾール前駆体は、例えば、N-メチル-2-ピロリドン等の有機溶媒に溶解することでワニスを作製し、このワニスを適当な支持体、例えば、シリコンウエハーやセラミック基板等に塗布する。塗布方法としては、スピンナーを用いた回転塗布、スプレーコーターを用いた噴霧塗布、浸漬、印刷、ロールコーティング等が挙げられる。その後、乾燥し、加熱処理をして、溶媒除去に続いて、縮合反応及び架橋反応させ、ポリベンゾオキサゾール樹脂とし、それを含む絶縁膜として使用することが出来る。

【0022】本発明で用いる絶縁膜用材料には、必要に応じて、各種添加剤として、界面活性剤、シラン系に代表されるカップリング剤、酸素ラジカルやイオウラジカルを加熱により発生するラジカル開始剤等を添加することができる。また、当該前駆体に、感光剤としてのナフトキノンジアジド化合物と一緒に用いることで、感光性樹脂組成物として用いることが可能である。

【0023】本発明の半導体装置は、上記ポリベンゾオキサゾール樹脂を含む絶縁膜用材料からなる多層配線用層間絶縁膜及び/又は表面保護膜を有するものである。本発明の絶縁膜を半導体装置の多層配線用層間絶縁膜に用いる場合の例としては、まず、接着性を向上させる場合、接着性コーティング剤を半導体基板上に、塗布して、塗膜を形成する。塗布の方法としては、スピンナーによる回転塗布、スプレーコーターによる噴霧塗布、浸漬、印刷、ロールコーティング等が挙げられる。その後、有機溶剤の沸点以上の温度でアブリベークして有機溶剤を蒸発乾燥させることにより、接着性コーティング膜を形成する。次に、前記接着性コーティング膜の上に、本発明に係る絶縁膜用材料の溶液を、前記同様の方法により、積層するように塗布して、塗膜を形成する。次の

で、塗膜を前記の条件でアブリベークして有機溶剤を蒸発乾燥し、更に、加熱処理することにより、層間絶縁膜を形成することができる。同様にして、樹脂膜を形成して表面保護膜とすることもできる。

【0024】

【実施例】以下、実施例により本発明を具体的に説明するが、本発明はこれによって何ら限定されるものではない。実施例及び比較例で合成した樹脂前駆体及びこの樹脂前駆体から作製した絶縁膜フィルムを用いて、特性評価のため、ガラス転移温度、熱分解温度、溶解性、比誘電率を測定した。各特性の測定方法は次の通りとし、その測定結果は表1にまとめて示した。

【0025】1. ガラス転移温度

セイコーインスツルメンツ(株)製DMS6100を用いて、窒素ガス300ml/min.フロー下、昇温速度3℃/min.、周波数1Hzの条件により測定し、 $\tan \delta$ のピークトップ温度をガラス転移温度とした。

【0026】2. 熱分解温度

セイコーインスツルメンツ(株)製TG/DTA220を用いて、窒素ガス200ml/min.フロー下、昇温速度10℃/min.の条件により測定し、重量の減少が5%に到達した温度を熱分解温度とした。

【0027】3. 溶解性

ポリベンゾオキサゾール樹脂前駆体1gと、N-メチル-2-ピロリドン3gを、ふた付きのガラス製サンプル容器に精秤し、攪拌子で1時間攪拌後の不溶物の有無により判断した。

【0028】4. 比誘電率

JIS-K6911に準拠し、周波数100KHzで、ヒューレットパッカード社製HP-4284A Precision LCRメーターを用いてフィルムの容量測定を行い下記計算式により比誘電率を算出した。比誘電率=(容量測定値×フィルムの厚み)/(真空の誘電率×測定面積)

【0029】「実施例1」窒素ガスフロー下で、3,3'-ジアミノ-4,4'-ジヒドロキシビフェニル21.6g(0.1mol)を、乾燥したN-メチル-2-ピロリドン500gに溶解し、ビリジン17.4g(0.22mol)を添加した後、-15℃に冷却し、5-(1-ナフチルエチニル)イソフタル酸ジクロリド33.6g(0.095mol)を、少しずつ添加した。滴下終了後、-15℃で、1時間攪拌後、室温まで戻し、室温で5時間攪拌した。その後、反応液を蒸留水4リットルに小さな液滴で滴下し、沈殿物を集めて乾燥することにより、ポリベンゾオキサゾール樹脂前駆体を得た。得られたポリベンゾオキサゾール樹脂前駆体の数平均分子量( $M_n$ )を、東ソー株式会社製GPCを用いてポリスチレン換算で求めたところ、7,000であった。

【0030】このポリベンゾオキサゾール樹脂前駆体10gを、N-メチル-2-ピロリドン50gに溶解し、

孔径200nmのテフロン(R)フィルターで濾過して、ポリベンゾオキサゾール樹脂前駆体のワニスを得た。このワニスを、ガラス板上にドクターナイフを用いて塗布した。その後、窒素雰囲気下のオープン中で、70℃/1時間、150℃/30分、420℃/1時間の順で加熱し、ポリベンゾオキサゾール樹脂絶縁膜フィルムを得た。

【0031】「実施例2」実施例1において、3,3'-ジアミノ-4,4'-ジヒドロキシビフェニル21.6g(0.1mol)の代わりに、2,2-ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン36.6g(0.1mol)を用いた以外は、全て実施例1と同様にして、ポリベンゾオキサゾール樹脂前駆体を得た。この樹脂の数平均分子量(Mn)を、東ソー株式会社製GPCを用いてポリスチレン換算で求めたところ、5,800であった。このポリベンゾオキサゾール前駆体樹脂を用いて、実施例1と同様にしてポリベンゾオキサゾール樹脂フィルムを調製した。

【0032】「実施例3」実施例1において、3,3'-ジアミノ-4,4'-ジヒドロキシビフェニル21.6g(0.1mol)の代わりに、3,3'-ジアミノ-4,4'-ジヒドロキシジフェニルエーテル23.2g(0.1mol)を用いた以外は、全て実施例1と同様にして、ポリベンゾオキサゾール樹脂前駆体を得た。この樹脂の数平均分子量(Mn)を、東ソー株式会社製GPCを用いてポリスチレン換算で求めたところ、8,350であった。このポリベンゾオキサゾール前駆体樹脂を用いて、実施例1と同様にしてポリベンゾオキサゾール樹脂フィルムを調製した。

【0033】「実施例4」実施例1において、3,3'-ジアミノ-4,4'-ジヒドロキシビフェニル21.6g(0.1mol)の代わりに、9,9-ビス((3-アミノ-4-ヒドロキシ)フェニル)フルオレン38.0g(0.1mol)を用いた以外は、全て実施例1と同様にして、ポリベンゾオキサゾール樹脂前駆体を得た。この樹脂の数平均分子量(Mn)を、東ソー株式会社製GPCを用いてポリスチレン換算で求めたところ、10,000であった。このポリベンゾオキサゾール前駆体樹脂を用いて、実施例1と同様にしてポリベンゾオキサゾール樹脂フィルムを調製した。

【0034】「実施例5」実施例1において、3,3'-ジアミノ-4,4'-ジヒドロキシビフェニル21.6g(0.1mol)の代わりに、3,3'-ジアミノ-4,4'-ジヒドロキシジフェニルエーテル23.2g(0.1mol)を、5-(1-ナフチルエチニル)イソフタル酸ジクロリド33.6g(0.071mol)の代わりに、5-(1-ナフチルエチニル)イソフタル酸ジクロリド25.2g(0.071mol)とイソフタル酸ジクロリド4.8g(0.024mol)を用いた以外は、全て実施例1と同様にして、ポリベンゾオキサゾール樹脂前駆体を得た。この樹脂の数平均分子量(Mn)を、東ソー株式会社製GPCを用いてポリスチレン換算で求めたところ、9,500であった。このポリベンゾオキサゾール前駆体樹脂を用いて、実施例1と同様にしてポリベンゾオキサゾール樹脂フィルムを調製した。

【0035】「比較例1」実施例1において、5-(1-ナフチルエチニル)イソフタル酸ジクロリド33.6g(0.095mol)の代わりに、イソフタル酸ジクロリド19.3g(0.095mol)を用いた以外は、全て実施例1と同様にして、ポリベンゾオキサゾール樹脂前駆体を得た。

【0036】このポリベンゾオキサゾール樹脂前駆体を用いて、実施例1と同様にしてワニスを作製しようとしたが、ワニス中に不溶物が多く、フィルムを作製することが出来なかった。そのため、サンプルの作製は、粉末状のポリベンゾオキサゾール前駆体樹脂を、実施例1と同様の加熱条件で処理を行ない、ガラス転移温度はMDSC(温度サイクルモード示差走査熱量計:TAインスツルメント製2910MDSC)により、昇温速度2℃/分、温度振幅±2℃/分、N<sub>2</sub>ガス30ml/分の条件で測定を試みたが、420℃までは変位点は観測されなかった。また、熱分解温度は、フィルムの場合と同様にして測定した。

【0037】「比較例2」実施例1において、3,3'-ジアミノ-4,4'-ジヒドロキシビフェニル21.6g(0.1mol)の代わりに、2,2-ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン36.6g(0.1mol)を、5-(1-ナフチルエチニル)イソフタル酸ジクロリド33.6g(0.095mol)の代わりに、イソフタル酸ジクロリド19.3g(0.095mol)を用いた以外は、全て実施例1と同様にして、ポリベンゾオキサゾール樹脂前駆体を得た。この樹脂の数平均分子量(Mn)を、東ソー株式会社製GPCを用いてポリスチレン換算で求めたところ、24,000であった。このポリベンゾオキサゾール前駆体樹脂を用いて、実施例1と同様にしてポリベンゾオキサゾール樹脂フィルムを得た。

【0038】「比較例3」実施例1において、3,3'-ジアミノ-4,4'-ジヒドロキシビフェニル21.6g(0.1mol)の代わりに、9,9-ビス((4-アミノ-3-ヒドロキシ)フェニル)フルオレン56.5g(0.1mol)を、5-(1-ナフチルエチニル)イソフタル酸ジクロリド33.6g(0.095mol)の代わりに、イソフタル酸ジクロリド19.3g(0.095mol)を用いた以外は、全て実施例1と同様にして、ポリベンゾオキサゾール樹脂前駆体を得た。この樹脂の数平均分子量(Mn)を、東ソー株式会社製GPCを用いてポリスチレン換算で求めたところ、13,000であった。このポリベンゾオキサゾール前駆体樹脂を用いて、実施例1と同様にしてポリベンゾオキサゾール樹脂フィルムを得た。

【0039】「比較例4」実施例1において、3,3'-ジアミノ-4,4'-ジヒドロキシビフェニル21.6g(0.1mol)の代わりに、9,9-ビス((4-アミノ-3-ヒドロキシ)フェニル)フルオレン56.5g(0.1mol)を、5-(1-ナフチルエチニル)イソフタル酸ジクロリド33.6g(0.095mol)の代わりに、イソフタル酸ジクロリド19.3g(0.095mol)を用いた以外は、全て実施例1と同様にして、ポリベンゾオキサゾール樹脂前駆体を得た。この樹脂の数平均分子量(Mn)を、東ソー株式会社製GPCを用いてポリスチレン換算で求めたところ、13,000であった。このポリベンゾオキサゾール前駆体樹脂を用いて、実施例1と同様にしてポリベンゾオキサゾール樹脂フィルムを得た。

キサゾール樹脂フィルムを得た。

【0039】「比較例4」実施例1において、5-(1-ナフチルエチニル)イソフタル酸ジクロリド33.6g(0.095mol)の代わりに、テレフタル酸ジクロリド19.3g(0.095mol)を用いた以外は、全て実施例1と同様にして、ポリベンゾオキサゾール樹脂前駆体を得た。

【0040】このポリベンゾオキサゾール樹脂前駆体を用いて、実施例1と同様にしてワニスを作製しようと試みたが、ワニス中に不溶物が多く、フィルムを作製することが出来なかった。そのため、サンプルの作製は、粉

末状のポリベンゾオキサゾール前駆体樹脂を、実施例1と同様の加熱条件で処理を行ない、ガラス転移温度はMDSC(温度サイクルモード示差操作熱量計:TAインスツルメント製2910MDSC)により、昇温速度2℃/分、温度振幅±2℃/分、N<sub>2</sub>ガス30ml/分の条件で測定を試みたが、420℃までは変位点は観測されなかった。また、熱分解温度は、フィルムの場合と同様にして測定した。

【0041】

【表1】

表1

	ガラス転移温度(℃)	熱分解温度(℃)	溶解性	比誘電率
実施例1	>450	524	○	3.15
実施例2	>450	516	○	2.81
実施例3	>450	522	○	3.00
実施例4	>450	518	○	2.92
実施例5	>450	521	○	2.97
比較例1	(>420)	(527)	×	測定出来ず
比較例2	370	515	○	2.80
比較例3	378	514	○	2.90
比較例4	(>420)	(540)	×	測定出来ず

【0042】表1にまとめた結果から明らかなように、比較例1のポリベンゾオキサゾール前駆体では、N-メチル-2-ピロリドンへの溶解性が低く、フィルムへの加工ができず、また、比較例2では、N-メチル-2-ピロリドンへ溶解し、フィルムは作製できたが、ガラス転移温度が低く、熱分解温度もやや低く、耐熱性が不十分であった。これに対して、本発明による実施例では、N-メチル-2-ピロリドンへ溶解性してフィルムが作製でき、かつ、耐熱性が極めて優れたものとなり、本発

明の目的を十分満足させるものであった。

【0043】

【発明の効果】本発明のポリベンゾオキサゾール樹脂は、その樹脂前駆体は有機溶媒に対する溶解性があり、かつポリベンゾオキサゾールへの変換後は、極めて優れた熱特性を示し、半導体用の層間絶縁膜、保護膜、多層回路の層間絶縁膜、フレキシブル銅張板のカバーコート、ソルダーレジスト膜、液晶配向膜等の用途に、好適に使用することが出来るものである。

フロントページの続き

Fターム(参考) 4F071 AA58 AF06 AF13 AF39 AF40  
AF45 AH12 AH13 AH16 BA02  
BB02 BC02  
4J043 PA04 PA08 PA09 PA19 PC015  
PC016 PC145 PC146 QB15  
QB34 RA06 RA52 SA06 SA71  
SB01 TA12 TA47 UA121  
UA131 UA151 UA152 UA162  
UA171 UA172 UA181 UA261  
UA262 UB011 UB012 UB121  
UB122 UB301 UB302 VA021  
VA022 VA031 VA032 VA061  
VA062 VA071 VA072 YA06  
ZA46 ZB11 ZB47 ZB50  
5F058 AA10 AC10 AF04 AG01 AH02  
AH03